

UNGLEICHHEIT DES GEFRIERPUNKTES ISOTONISCHER SYSTEME

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HEINZ MAJER
aus Heidelberg (Deutschland)

1956

Stuttgart 1968

DIE REPROGRAFIE K. MAYER KG

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der

Herren Professor Dr. W. Kuhn und P.D. Dr. P. Baertschi

Basel, den 26. Juni 1956

Prof. Dr. E. Wenk
Dekan.

Herrn HEINZ MAJER wurde
von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel
am 26. Juni 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 26. Juni 1956
genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit
mit dem Titel:

UNGLEICHHEIT DES GEFRIERPUNKTES ISOTONISCHER SYSTEME

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Fotokopie des Separatabdrucks aus „Zeitschrift für Physikalische
Chemie Neue Folge“, Bd. 30, Heft 5/6, Jahr 1961.

Ungleichheit des Gefrierpunktes isotonischer Systeme, II

Von

HEINZ MAJER und W. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. Juni 1961)



Zusammenfassung

Durch thermische Analyse, d. h. durch Beobachtung von Abkühlungs- und Auftaukurven wird das kryoskopische Verhalten von wäßrigen, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure als Gelbildner enthaltenden Gelen untersucht.

Durch Änderung des Grades der Neutralisation der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure erhält man Gelproben, welche sich stark durch den Quellungsgrad, welcher beim Einlegen der Gelstücke in destilliertes Wasser erhalten wird, *nicht* aber hinsichtlich der Zahl der pro Gramm Trockensubstanz vorhandenen Vernetzungspunkte unterscheiden.

Eine Analyse der Gefrierkurven gestattet es, sowohl beim dissoziierten als auch beim undissoziierten, auf Temperaturen unterhalb 0°C abgekühlten Gel die relative Menge des pro Grad Temperature erniedrigung im Gel zur Kristallisation gelangenden Lösungsmittels anzugeben. Unter Benützung einer Schätzung für die Größe der Grenzflächenspannung von Eis gegen flüssiges Wasser ist es möglich, aus der Analyse der Gefrierkurve weiter auf das Größenspektrum der beim Gefrieren zur Ausscheidung gelangenden Kristalle zu schließen.

Die aus mechanischen Eigenschaften der Gele, insbesondere auf Grund des Elastizitätsmoduls mit Hilfe der Theorie der Kautschukelastizität berechnete Maschenweite des Gels stimmt annähernd mit der durch Analyse der Gefrierkurven ermittelten mittleren linearen Abmessung der im Gel zur Ausscheidung gelangenden Kristalle überein.

Zufolge der Kräfte, welche von den am Wachstum behinderten Mikrokristallen auf die behindernden Gelfäden ausgeübt werden, findet beim Abkühlen des Gels, insbesondere im Falle des dissoziierten Gels, ein teilweises Zerreißen von Netzbögen statt. Dies äußert sich im Auftreten von Gefrierschäden, welche sich übereinstimmend 1. in einem Abfall des *E*-Moduls, 2. in einer Zunahme des Quellungsgrades in reinem Wasser und 3. in einer Erniedrigung der Gefrierpunktsdepression des Probekörpers auswirken.

Ein beim Gefrieren eintretender teilweiser Wasserverlust der Gelproben wird durch die Instabilität des im Gel entstehenden Mikroeeses gegenüber dem makroskopischen Außeneis, d. h. durch eine beim Abkühlen eintretende Gefrier-trocknung des Gels gedeutet. Überdies kann aus einem Vergleich der Gefrier- und Auftaukurven sowie auf Grund zusätzlicher Beobachtungen auf das Eintreten einer Umwandlung des beim Abkühlen zunächst gebildeten Geleises geschlossen werden.

1. Einleitung

Ähnlich wie im Teil I¹ betreffen auch die im vorliegenden zweiten Teil beschriebenen Versuche das Gefrierverhalten von wäßrigen Gelen, bei welchen der Gelbildner aus einem Gemisch von gleichen Teilen Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestand. Zur Herstellung der für die Versuche verwendeten Gele wurden auch hier Folien durch Eintrocknen wäßriger Lösungen hergestellt, durch Heißver Streckung wasserunlöslich gemacht, in verdünnter Salzsäure bzw. in verdünnter Natronlauge zum Quellen gebracht, durch Ausdialysieren in Leitfähigkeitswasser von Neutralsalz oder etwa vorhandenem überschüssigem Elektrolyt befreit und schließlich mit einer gegebenen Menge von destilliertem Wasser ins Gleichgewicht gesetzt.

Das durch Quellen der Folie in verdünnter Salzsäure und daran anschließendes Auswässern erhaltene Gel werden wir, da die darin enthaltene Polyacrylsäure praktisch genommen *nicht elektrolytisch dissoziiert* ist, auch hier als „undissoziiertes“ Gel bezeichnen. Das undissoziierte Gel bestand nach Erreichung des Quellungs-gleichgewichts z. B. 75% aus Wasser; sein Volumen betrug das vierfache des Trocken-volumens (Quellungsgrad 4); das „dissoziierte“ Gel hatte (ebenfalls im Gleichgewicht mit praktisch reinem Wasser²) einen Wassergehalt von 96% bzw. ein Volumen, welches gleich dem 25fachen des Trocken-volumens war (Quellungsgrad 25).

Trotz des Unterschiedes im Quellungsgrad war der Dampfdruck der Gele in allen Fällen genau gleich dem des reinen, mit den Gelen im Gleichgewicht stehenden Wassers.

Zur *Untersuchung des Gefrierverhaltens* wurden die Gele in einer in Teil I beschriebenen Vorrichtung von außen gekühlt und der dabei im Innern des Gels auftretende zeitliche Temperaturverlauf fest-

¹ W. KUHN und H. MAJER, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 330.

² Über das *pH* einer nicht oder teilweise neutralisierten, in reinem Wasser gequollenen Folie siehe W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN und D. H. WALTERS, Helv. chim. Acta **43** (1960) 502, insbesondere dortige Abb. 3, Seite 512.

gestellt. Man erhält dabei zwei Gefrierintervalle, von denen das erste bei 0°C liegt und dem normalen Gefrieren des außerhalb des Gels im System befindlichen Wassers entspricht, während das zweite Gefrierintervall der *Kristallisation des im Gelinnern befindlichen Wassers* zugeordnet wurde. Das Auftreten des zweiten Intervalls, welches beim dissoziierten Gel bei $-0,9^{\circ}\text{C}$, beim undissoziierten Gel bei $-2,0^{\circ}\text{C}$ liegt, kommt nach den in Teil I angegebenen Überlegungen^{3,4} dadurch zustande, daß infolge des Vorhandenseins des feinmaschigen Netzwerks im Gel nur mikrokristallines Eis im Gelinnern gebildet werden kann und daß das mikrokristalline Eis einen tieferen Schmelzpunkt als das normale Makroeis besitzt⁵. Es wurde darauf hingewiesen, daß, in Übereinstimmung mit dieser Deutung, das undissoziierte Gel, dessen Netzmaschenweite rund halb so groß ist wie die des dissoziierten Geles, eine etwa doppelt so große Depression wie das dissoziierte Gel zeigt.

In einer Reihe inzwischen erschienener Arbeiten³ konnte gezeigt werden, daß die anomale Gefrierpunktserniedrigung von Gelen nicht auf wäßrige Systeme beschränkt ist, sondern auch an *organischen* Gelen auftritt. So wurde z. B. gefunden, daß bei einem schwach vulkanisierten, bis zur Sättigung in *reinem Benzol gequollenen Kautschuk* eine Gefrierpunktsdepression von beispielsweise 5° gegenüber reinem Benzol auftritt.

Im nachfolgenden soll eine Anzahl von an den wäßrigen Gelen gemachten zusätzlichen Beobachtungen mitgeteilt und gedeutet werden.

2. Analyse der Gefrierkurven

Die in Abb. 1 und 2 je mit γ_1 bezeichneten Kurven sind die am dissoziierten bzw. undissoziierten Gel beobachteten ersten Gefrierkurven. Wir beobachten zunächst eine Unterkühlung des im System

³ Siehe auch W. KUHN, E. PETERLI und H. MAJER, a) J. Polymer Sci. **16** (1955) 539; b) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 296. Für die Beobachtung der anomalen Gefrierpunktserniedrigung an *thixotrop erstarrten Gelen* siehe c) A. WEISS und R. FRANK, Kolloid-Z. **176** (1961) 102 und Naturwiss. **48** (1961) 45.

⁴ W. KUHN und H. MAJER, a) Ricerca Sci. **25** (1955) 1; b) Angew. Chem. **68** (1956) 345; c) Kunststoffe-Plastics **3** (1956) 129.

⁵ Genaueres hierüber siehe insbesondere W. KUHN, Helv. chim. Acta **30** (1956) 1071.

enthaltenen Wassers (Kurventeil $A-B$), eine spontane Wiedererwärmung infolge Kristallisation des unterkühlten, außerhalb des Gels befindlichen Wassers ($B-C$), die gänzliche Kristallisation des Außeneises ($C-D$), eine darauf folgende, relativ rasche Abkühlung des Systems ($D-E$), gefolgt von einem flachen Kurventeil ($E-F$), welcher der Ausscheidung größerer Mengen von mikro-kristallinem Eis im Innern des Gels entspricht, und endlich, nachdem praktisch

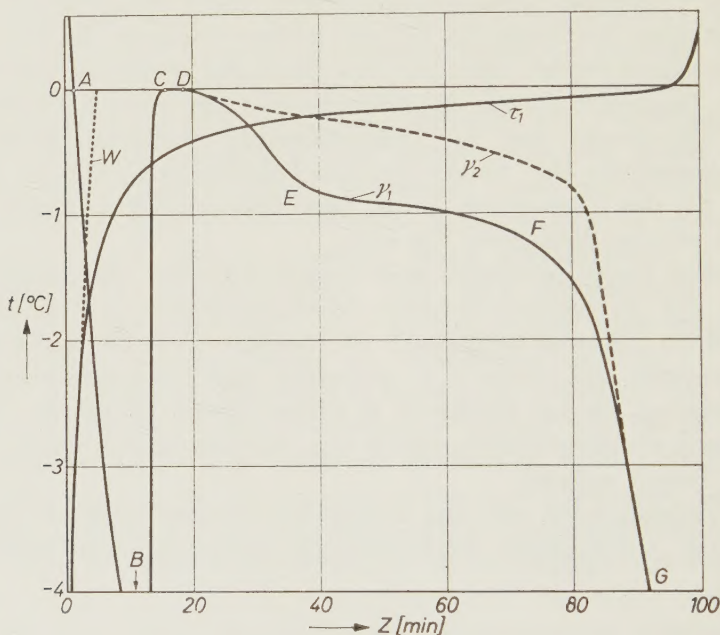


Abb. 1. Am dissoziierten Gel beobachtete erste Gefrierkurve (γ_1), anschließend aufgenommene Taukurve (τ_1) und zweite Gefrierkurve (γ_2). Die Kurve (w) ist die (berechnete) Erwärmungskurve, welche bei Fehlen von Schmelzvorgängen im Probekörper zu beobachten wäre. Temperatur des Kühlbades bei Beobachtung der Kurven γ_1 und γ_2 : $-16,5^\circ\text{C}$. Temperatur des Wärmebades bei Beobachtung der Kurve τ_1 : $+15,0^\circ\text{C}$

das gesamte im System befindliche Wasser in Eis umgewandelt ist, ein Gebiet rascher, ungestörter Abkühlung ($F-G$).

Die nachfolgenden Überlegungen zeigen, daß man aus dem Verlauf der Abkühlkurve die relative Menge des in den verschiedenen Bereichen des Gefrierintervalles zur Kristallisation gelangenden Geleises berechnen kann. Die nach dieser Methode gewonnenen *Ergebnisse* sind

in einem Teil der zitierten Arbeiten³ mitgeteilt worden. Dagegen wurde die *Methode* selber noch nicht beschrieben.

Wir bezeichnen, um die Überlegung durchzuführen, die vom Versuchsbeginn an gerechnete Zeit mit z und die im Zeitpunkt z im Gelinnern gemessene Temperatur mit t . Ferner bedeutet m die in der Probe zu Versuchsbeginn insgesamt vorhandene Wassermenge und ϑ den Bruchteil des im Zeitpunkt z (bzw. bei der Temperatur t) in

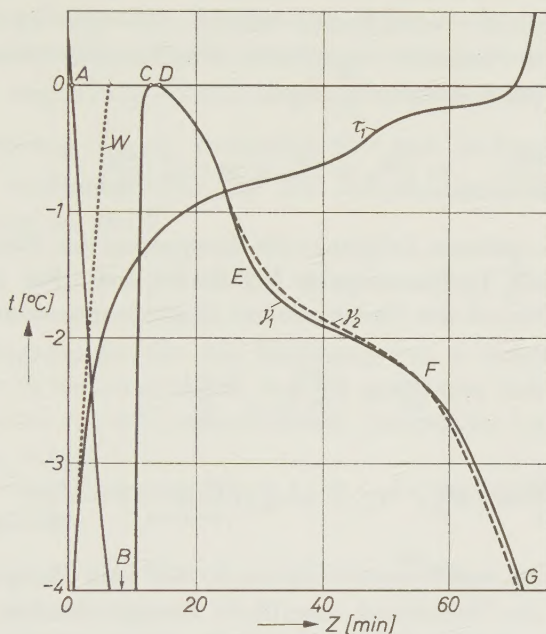


Abb. 2. Am undissoziierten Gel beobachtete erste Gefrierkurve (γ_1), anschließend aufgenommene Taukurve (τ_1) und zweite Gefrierkurve (γ_2). Die Kurve (w) ist die (berechnete) Erwärmungskurve, welche bei Fehlen von Schmelzvorgängen im Probekörper zu beobachten wäre. Temperatur des Kühlbades bei Beobachtung der Kurven γ_1 und γ_2 : $-16,5^\circ\text{C}$. Temperatur des Wärmebades bei Beobachtung der Kurve τ_1 : $+15,0^\circ\text{C}$

kristalliner Form vorliegenden Lösungsmittels. Es sei ferner l_0 die Schmelzwärme pro Gramm Eis bei 0°C , c_w die spezifische Wärme des Wassers, c_E die des Eises, W_S der Wasserwert der das Gel festhaltenen Haltevorrichtung und W_G der Wasserwert des im Gel vorhandenen Gelbildners.

a) Der Wärmeentzug durch das Kühlbad

Es sei weiter t_K die während des ganzen Versuchs konstant gehaltene Temperatur des Kühlbades, $\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}$ die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur im Gelinnern in dem Zeitpunkt ändert, in welchem (von oben her) gerade die Temperatur $t = 0^\circ\text{C}$ erreicht, aber alles im Gel vorhandene Wasser noch flüssig ist. Diese Größe, die Neigung der Gefrierkurve im Punkte A von Abb. 1 kann offenbar der Abkühlungskurve entnommen werden. Die dem System durch das Kühlbad pro Sekunde zugeführte Wärmemenge (eine negative Größe) ist in diesem Zeitpunkt gleich

$$\left(\frac{dQ}{dz}\right)_{t=0} = [W_S + W_G + m \cdot c_w] \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}. \quad (1)$$

Ist in einem späteren Zeitpunkt die Temperatur des Systems gleich $t^\circ\text{C}$, während die Temperatur des Kühlbades weiterhin gleich $t_K^\circ\text{C}$ ist, so gilt auf Grund des NEWTONSchen Abkühlungsgesetzes

$$\frac{dQ}{dz} = \left(\frac{dQ}{dz}\right)_{t=0} \frac{t_K - t}{t_K}$$

oder

$$\frac{dQ}{dz} = [W_S + W_G + m c_w] \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \left[1 - \frac{t}{t_K}\right]. \quad (2)$$

Die dem System von Versuchsbeginn an bis zum Zeitpunkt z insgesamt durch das Wärmebad zugeführte Energie erhalten wir durch Integration von (2) über die Zeit z (mit den Grenzen 0 bis z):

$$Q = [W_S + W_G + m c_w] \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \left\{ z - \frac{\int_0^z t dz}{t_K} \right\}. \quad (3)$$

Im Hauptteil unserer Gefrierkurve war $|t|$ wesentlich kleiner als $|t_K|$. Es lag z. B. t zwischen 0 und -3°C , t_K dagegen bei $-16,5^\circ\text{C}$. Es gilt darum in grober Näherung anstatt (2)

$$\frac{dQ}{dz} \simeq [W_S + W_G + m c_w] \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \cdot z \quad (2a)$$

[grobe Näherung]

und demgemäß anstatt (3)

$$Q \simeq [W_S + W_G + m \cdot c_W] \cdot \left(\frac{dt}{dz} \right)_{t=0} \cdot z \quad (3a)$$

[grobe Näherung].

b) Durch den Wärmeentzug bewirkte Kristallisation;
resultierende Temperatur des Systems

Wenn im Zeitpunkt z der Bruchteil ϑ des im System vorhandenen Wassers in kristallisierter Form vorliegt, so wird eine im Zeitintervall z bis $z + dz$ zugeführte Wärmemenge $\frac{dQ}{dz} \cdot dz$ einerseits für eine Temperaturänderung $\frac{dt}{dz} \cdot dz$, anderseits für eine Änderung $\frac{d\vartheta}{dz} \cdot dz$ der Größe ϑ verwendet. Die für die Temperaturänderung benötigte Wärmemenge ist gleich

$$[W_S + W_G + m \cdot (l - \vartheta) c_W + m \vartheta c_E] \frac{dt}{dz} dz. \quad (4)$$

Bei der Angabe der für die Änderung von ϑ benötigten Wärmemengen ist zu berücksichtigen, daß die spezifische Schmelzwärme des Eises bei einer von 0°C verschiedenen Temperatur t anstatt l_0 gleich ist $l_0 + (c_W - c_E) t$.

Die für den Übergang von ϑ zu $\vartheta + d\vartheta$ benötigte Wärmemenge ist daher gleich

$$- [l_0 + (c_W - c_E) t] m \frac{d\vartheta}{dz} dz. \quad (4a)$$

Die Wärmemenge, welche notwendig ist, um die im Zeitintervall dz erfolgende Änderung der Temperatur einerseits und des Kristallisationsanteils anderseits herbeizuführen, ist gleich der Summe von (4) und (4a), also gleich

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dz} \cdot dz &= [W_S + W_G + m c_W] \frac{dt}{dz} dz - m \vartheta (c_W - c_E) \frac{dt}{dz} \cdot dz \\ &\quad - l_0 m \frac{d\vartheta}{dz} dz - m (c_W - c_E) t \frac{d\vartheta}{dz} dz \\ &= [W_S + W_G + m c_W] \frac{dt}{dz} dz - l_0 m \frac{d\vartheta}{dz} dz \\ &\quad - m [c_W - c_E] \frac{d}{dz} (\vartheta t) dz. \end{aligned} \quad (5)$$

Indem wir dies zwischen den Grenzen 0 und z integrieren, erhalten wir, wenn wir die im Zeitpunkt $z = 0$ vorhandene Temperatur mit t_0 , den dann vorhandenen Kristallisationsgrad mit ϑ_0 bezeichnen, für die vom System im Zeitintervall 0 bis z insgesamt für die Temperaturänderung und die Änderung des Kristallisationsgrades verwendete Wärmemenge

$$Q = [W_S + W_G + m c_W] (t - t_0) - l_0 m (\vartheta - \vartheta_0) - m [c_W - c_E] (\vartheta t - \vartheta_0 t_0) \quad (6)$$

[allgemein].

Bei der Beobachtung einer Abkühlungskurve ist im Zeitpunkt $z = 0$ der relative Anteil an kristallisiertem Lösungsmittel gleich 0, also $\vartheta_0 = 0$. Es wird dann aus (6)

$$Q = [W_S + W_G + m c_W] (t - t_0) - l_0 m \vartheta - m [c_W - c_E] \vartheta t \quad (6a)$$

[für Gefrierkurve].

Wenn wir weiter als Versuchsbeginn den Zeitpunkt wählen, bei welchem die Abkühlungskurve gerade den Nullpunkt erreicht hat (Punkt *A* in Abb. 1), ist auch $t_0 = 0$ zu setzen. Wir haben dann als Wärmemenge, welche dem System von Versuchsbeginn bis zu dem Zeitpunkt z , in welchem das System die Temperatur t besitzt, zugeführt wurde, die Beziehung

$$Q = [W_S + W_G + m c_W] t - l_0 m \vartheta - m \vartheta [c_W - c_E] t \quad (7)$$

für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0^\circ\text{C}$, $\vartheta_0 = 0$].

Eine *rohe* Näherung erhalten wir, wenn wir die wenig ins Gewicht fallende Differenz der spezifischen Wärme von Wasser und Eis vernachlässigen, also die Differenz $c_W - c_E$ in (7) durch 0 ersetzen. Es wird in diesem Falle

$$Q = [W_S + W_G + m c_W] t - l_0 m \vartheta \quad (7a)$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0^\circ\text{C}$, $\vartheta_0 = 0$, $(c_W - c_E) = 0$; rohe Näherung].

c) Angabe des Bruchteils ϑ des in kristalliner Form vorliegenden Wassers in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur t des Systems

Indem wir jetzt die dem System zur Erreichung der Temperatur t zuzuführende Wärmemenge (7) mit der dem System in der Zeit z zugeführten Wärmemenge Gl. (3) gleichsetzen, erhalten wir

$$[W_S + W_G + m c_W] \left(\frac{dt}{dz} \right)_{t=0} \left\{ z - \frac{\int_0^z t dz}{t_K} \right\} \\ = [W_S + W_G + m c_W] t - l_0 m \vartheta - m \vartheta (c_W - c_E) t,$$

oder durch Auflösen nach ϑ :

$$\vartheta = \frac{W_S + W_G + m c_W}{m [l_0 + (c_W - c_E) t]} \left\{ t - z \left(\frac{dt}{dz} \right)_{t=0} + \left(\frac{dt}{dz} \right)_{t=0} \frac{\int_0^z t(z) dz}{t_K} \right\} \quad (8)$$

[genauer Ausdruck für Gefrierkurve mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$].

Wenn wir an Stelle der genauen Ausdrücke (3) und (7) die Näherung (3a) und (7a) benützen, ergibt sich an Stelle von (8) die rohe, aber übersichtliche Näherung:

$$\vartheta = \frac{W_S + W_G + m c_W}{m l_0} \left[t - z \left(\frac{dt}{dz} \right)_{t=0} \right] \quad (8a)$$

[für Gefrierkurve; mit $\vartheta_0 = 0$, $t = 0$; rohe Näherung].

Da nach Abb. 1 die im Gel vorhandene Temperatur t als Funktion der Zeit z und auch $\left(\frac{dt}{dz} \right)_{t=0}$ bekannt ist, kann der Bruchteil ϑ des in jedem Zeitpunkt in kristalliner Form vorliegenden Wassers mit Hilfe von (8) oder (8a) angegeben werden.

Dieselben Beziehungen (8) bzw. (8a) geben, wenn wir z als Funktion der im Gel vorhandenen Temperatur t betrachten, auch den Bruchteil $\vartheta(t)$ des Wassers, welcher, wenn das Gel die Temperatur t erreicht hat, in Form von Eis vorliegt.

Indem wir die Funktion $\vartheta(t)$ nach t differenzieren, erhalten wir die beim Übergang von t zu $t + dt$ eintretende Änderung des in Form von Eis vorliegenden Anteils des im Gel vorhandenen Wassers, geteilt

durch dt , d. h. die pro Grad Temperaturänderung eintretende Verschiebung von ϑ . Auf Grund von (8) ergibt sich hierfür

$$\begin{aligned} \frac{d\vartheta}{dt} = & \frac{W_s + W_g + mc_w}{m[l_0 + (c_w - c_E)t]} \cdot \frac{\frac{dt}{dz} - \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} + \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \cdot \frac{t}{t_K}}{\frac{dt}{dz}} \\ & - \frac{W_s + W_g + mc_w}{m[l_0 + (c_w - c_E)t]} \frac{c_w - c_E}{[l_0 + c_w - c_E]t} \\ & \left\{ t - z \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} + \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \frac{\int_0^z t dz}{t_K} \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$, genauer Ausdruck]

oder

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{W_s + W_g + mc_w}{m[l_0 + (c_w - c_E)t]} \cdot \frac{\frac{dt}{dz} - \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \frac{t_K - t}{t_K}}{\frac{dt}{dz}} - \vartheta \frac{c_w - c_E}{l_0 + (c_w - c_E)t} \quad (9a)$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$, genauer Ausdruck],

bzw. wenn wir an Stelle von (8) von der rohen Näherung (8a) ausgehen

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{W_s + W_g + mc_w}{m l_0} \frac{\frac{dt}{dz} - \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}}{\frac{dt}{dz}} \quad (9b)$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$; rohe Näherung].

Aus diesen Gleichungen entnehmen wir, daß wir auch $\frac{d\vartheta}{dt}$, d. h. die pro Grad Temperaturänderung eintretende Änderung des Anteils an gefrorenem Wasser als Funktion der jeweiligen Temperatur t , im ganzen Gefrierbereich angeben können, wenn (gemäß Abb. 1 und 2) t als Funktion der Zeit z gemessen ist.

Anstatt $\frac{d\vartheta}{dt}$ aus Gl. (9) zu berechnen, kann man ϑ als Funktion der Zeit z aus Gl. (8) bestimmen. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Berechnung und Versuchsdaten gibt hierbei die Forderung, daß gegen das Ende des Gefrierversuchs $\vartheta = 1$ werden muß, indem ja bei genügend tiefer Temperatur das sämtliche im System vorhandene Wasser in Form von Eis vorliegen wird. Aus $\vartheta(z)$ kann man dann den Parameter ϑ graphisch mit Hilfe von Abb. 1 und 2 als Funktion der

Temperatur auftragen und aus der so erhaltenen Kurve $\frac{d\vartheta}{dt}$ entnehmen. Die in dieser Weise gewonnenen Kurven für $\frac{d\vartheta}{dt}$ sind in Abb. 3 wieder gegeben.

Sehr große, theoretisch unendlich große Werte von $\frac{d\vartheta}{dt}$ beobachten wir im Punkte $t = 0$. Diesem Punkte bzw. diesem Kurventeil entspricht die Bildung des makroskopischen Außeneises (Kurvenbereich $C-D$ in Abb. 1 und 2). Im anschließenden Gebiet $D-E$ von Abb. 3 (entsprechend ebenfalls den Kurventeilen $D-E$ in Abb. 1

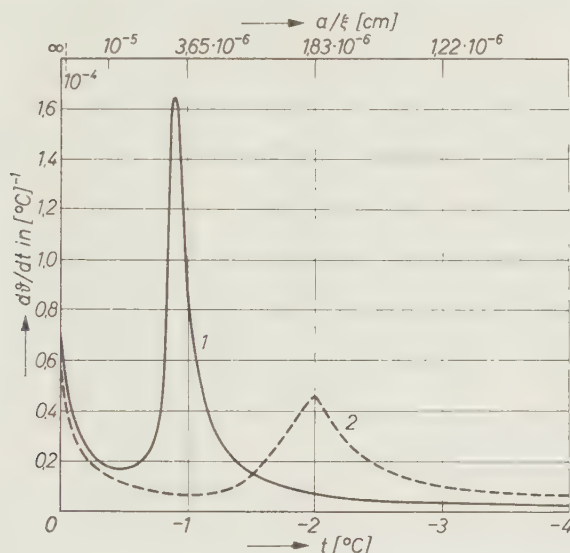


Abb. 3. $\frac{d\vartheta}{dt}$ = relative Menge des pro Grad Temperaturerniedrigung zur Kristallisation gelangenden Wassers. Kurve 1: dissoziiertes Gel; Kurve 2: undissoziiertes Gel

und 2) sinkt die Eisbildung fast auf Null ab, um im Intervall $E-F$ erneut ein Maximum zu erreichen. Im Falle des dissoziierten Gels liegt das stark ausgeprägte Maximum bei $-0,9^{\circ}\text{C}$, während beim undissoziierten Gel ein flacheres Maximum bei -2°C auftritt. Das Auftreten eines Gefrierintervalls an Stelle eines einheitlichen Gefrierpunktes für das im Gel befindliche Wasser ist, wie schon angedeutet wurde, dadurch zu deuten, daß infolge statistischer Unregelmäßigkeiten in der Gelstruktur beim Gefrieren im Innern des Gels Mikrokristalle etwas verschiedener Größe möglich sind. Wenn, wie schon

früher ausgeführt, der Schmelzpunkt eines Mikrokristalles von dessen Größe abhängig ist, so hat das Auftreten verschieden großer Mikrokristalle im Gel das Auftreten eines *Gefrierpunktspektrums*, wie es in Abb. 3 vorliegt, zur Folge. Umgekehrt muß auf Grund dieses Zusammenhanges die Beobachtung eines Gefrierpunktspektrums einer Aussage über das beim Gefrieren des Gels auftretende Kristallgrößenspektrum gleichwertig sein.

3. Kristallgrößenspektrum der im Gel zur Ausscheidung gelangenden Mikroeiskristalle

In vorangegangenen Arbeiten ist die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristallform und im Falle von *kubischen Kristallen* die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kantenlänge und der Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Einbettungsflüssigkeit durch eine thermodynamische Betrachtung, welche analog zur bekannten Betrachtung der Abhängigkeit des Dampfdruckes von Flüssigkeiten von der Tropfengröße ist, festgestellt und für die Diskussion benützt worden^{1,3-5}. Die Betrachtung soll nachstehend auch für den Fall von nicht kubischen Kristallen, welche jedoch beim Wachstum ihren Habitus behalten, d. h. in sich selbst geometrisch ähnlich bleiben, angegeben werden.

Die Größe des Mikroeiskristalles sei durch die Länge a einer bei gegebenem Habitus für den Kristall charakteristischen Kante gegeben. Das Volumen des Kristalles ist dann gleich

$$V = a^3 \cdot \varphi \quad (10)$$

und die Oberfläche gleich

$$F = 6a^2 \cdot \gamma, \quad (11)$$

dabei sind φ und γ von der Wahl der charakteristischen Kante und vom Kristallhabitus abhängig. Im Falle eines Würfels wäre $\varphi = 1$ und $\gamma = 1$. Zufolge von (10) und (11) ist die mit einer Änderung der Kantenlänge von a auf $a + da$ verbundene Änderung des Volumens bzw. der Oberfläche gleich

$$dV = 3a^2 \varphi da \quad (10a)$$

bzw.

$$dF = 12a \gamma da. \quad (11a)$$

Ist σ die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Einbettungsflüssigkeit, so ist, um die Kantenlänge des Mikroekristalls von a auf $a + da$ auf Kosten eines in derselben Flüssigkeit befindlichen Makroekristalles wachsen zu lassen, eine Arbeitsleistung von der Größe

$$dF \cdot \sigma = 12 a \gamma da \cdot \sigma \quad (12)$$

notwendig.

Ist anderseits ϱ die Dichte der kristallinen Substanz und M deren Molgewicht (im Dampfzustande), so erhalten wir eine Beziehung der Arbeitsleistung (12) zur Differenz der Dampfdrucke p_{mE} und $p_{\mu E}$ von Makroeis und Mikroeis, indem wir feststellen, daß wir den betrachteten Zuwachs der Kantenlänge des Mikroekristalles auf Kosten eines Makroekristalles in reversibler Weise dadurch vornehmen können, daß wir

$$dn = 3a^2 \varphi \frac{\varrho}{M} da \quad (13)$$

Grammoleküle Makroeis unter dem Druck p_{mE} verdampfen, den Dampf auf $p_{\mu E}$ komprimieren und denselben anschließend am Mikroekristall zur Kondensation bringen. Die hierfür insgesamt erforderliche mechanische Energie ist gleich

$$RT dn \ln \frac{p_{\mu E}}{p_{mE}} \simeq 3a^2 \varphi \frac{\varrho}{M} \frac{p_{\mu E} - p_{mE}}{p_{mE}} RT da. \quad (14)$$

Die Gleichsetzung von (12) und (14) liefert für den relativen Unterschied der Dampfdrucke von Mikro- und Makroeis die Beziehung

$$\frac{p_{\mu E} - p_{mE}}{p_{mE}} = \frac{12 \gamma \sigma}{3 a \varphi \varrho} \frac{M}{RT} \quad (15)$$

oder auch

$$p_{\mu E} = p_{mE} \left[1 + \frac{12 \gamma \sigma}{3 a \varphi \varrho} \frac{M}{RT} \right]. \quad (15a)$$

Die Verschiedenheit der *Schmelzpunkte* von Mikro- und Makroeis ergibt sich aus der Verschiedenheit der *Dampfdrucke* [gemäß (15a)] auf Grund der bekannten thermodynamischen Beziehung, wonach der Schmelzpunkt eines Kristalls die Temperatur ist, bei welcher die Dampfdrucke von Flüssigkeit und Kristall übereinstimmen. Ist T_0 die Schmelztemperatur des Makroeises und p_0 der Dampfdruck der Flüssigkeit sowie des Makroeises bei der Temperatur T_0 ; ist ferner Δ

die molekulare Verdampfungswärme der Flüssigkeit, Σ die Sublimationswärme des Eises, so gilt für den Dampfdruck p_n der Flüssigkeit bei einer zu T_0 benachbarten Temperatur $T_0 + \delta T$ auf Grund der Dampfdruckgleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$p_n = p_0 \left(1 + \frac{\Lambda}{RT_0^2} \delta T \right) \quad (16)$$

und für den Dampfdruck des Makroeises p_{mE}

$$p_{mE} = p_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{RT_0^2} \delta T \right). \quad (16a)$$

Für den Dampfdruck des Mikroees folgt aus (16a) und (15a)

$$p_{\mu E} = p_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{RT_0^2} \delta T + \frac{12}{3a} \frac{\gamma \sigma}{\varphi \varrho} \frac{M}{RT} \right). \quad (16b)$$

Durch Gleichsetzen von (16) und (16b) und Auflösen nach δT ergibt sich die Differenz δT , um die sich der Schmelzpunkt des Mikroees vom Schmelzpunkt T_0 des Makroeises unterscheidet. Man erhält sofort

$$\delta T = - \frac{T_0}{\Sigma - \Lambda} \frac{12 \cdot \sigma \gamma}{3a \varphi \varrho} M$$

oder, wenn wir berücksichtigen, daß

$$\frac{\Sigma - \Lambda}{M} = \frac{L}{M} = l \quad (17)$$

ist, wenn L die molekulare und l die spezifische Schmelzwärme bedeutet:

$$\delta T = - \frac{12}{3} \frac{T_0}{l \varrho} \frac{\gamma}{\varphi} \frac{\sigma}{a}. \quad [(18)]$$

Für den Fall kubischer Kristalle, für welche $\frac{\gamma}{\varphi} = 1$ ist, ist diese Beziehung (wie erwähnt) in früheren Arbeiten hergeleitet⁵ und für die Auswertung von Gefrierkurven benützt worden^{1,3,4}. Da die auf der rechten Seite der Beziehung (18) vorkommenden Parameter ihrer Natur nach positiv sind, entnimmt man dieser Beziehung, daß δT stets *negativ* ist. Das heißt Mikrokristalle besitzen stets einen tieferen Schmelzpunkt als Makrokristalle, und die Gefrierpunktserniedrigung ist um so größer, je größer die Grenzflächenspannung σ des Kristalles gegen die Schmelze ist, und weiterhin um so größer, je kleiner die linearen Abmessungen des Kristalls sind.

Um aus der beobachteten Gefrierpunktsdepression mit Hilfe der Beziehung (18) auf die Größe der im Gel ausgeschiedenen Mikroekristalle schließen zu können, haben wir die *Zahlenwerte* der Parameter einzusetzen. Da Messungen über die Grenzflächenspannung σ des Kristalls gegen die Schmelze im Falle von Wasser und Benzol nicht vorliegen, ist im Augenblick nur eine Abschätzung möglich. Die Grenzflächenspannung von Wasser gegen Luft ist bekanntlich gleich 72 dyn cm^{-2} . Zwischen Eis und Wasser besteht ein Dichteunterschied von 10% . Es wäre daher plausibel, für die Grenzflächenspannung von Wasser gegen Eis einen Wert von etwa 10% der Grenzflächenspannung des Wassers gegen Luft einzusetzen. Wir wollen daher für das folgende $\sigma = 10 \text{ dyn cm}^{-2}$ setzen. Außerdem benützen wir für $\frac{\gamma}{\varphi}$ den für kubische Kristalle gültigen Zahlenwert 1. Es ist möglich, daß σ etwas zu groß gewählt ist; anderseits wäre aber $\frac{\gamma}{\varphi}$ größer als 1, wenn die Kristalle anstatt Würfel längliche Prismen oder Nadeln bildeten.

Wenn wir bei einem geraden tetragonalen Prisma, bei welchem die Länge 4 mal größer als die Dicke ist, $a = V^{1/4}$ (also φ in Gleichung 10 gleich 1) setzen, so würde $\gamma = 3/\sqrt[4]{16}$ und damit $\frac{\gamma}{\varphi} = 1,18$, also von 1 nicht sehr verschieden werden.

Wenn wir zur Abkürzung für den Fall Eis—Wasser, wo $\sigma \simeq 10$ ist:

$$\frac{\gamma \cdot \sigma}{\varphi} = 10 \cdot \xi \quad (19)$$

und allgemein

$$a = V^{1/4} \quad (19a)$$

setzen, so wird ξ für unsere Gele vermutlich nicht stark verschieden von 1 sein.

Wenn wir jetzt in Beziehung (18) den Ausdruck (19) und die für Wasser gültigen Zahlenwerte der weiteren Parameter einsetzen, erhalten wir

$$\delta T = 3,65 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\xi}{a} \text{ Grad} \quad (20)$$

oder

$$\frac{a}{\xi} = 3,65 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\delta T} \text{ cm} \quad (20a)$$

oder, wenn ξ ungefähr gleich 1 gesetzt wird

$$a = 3,65 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\delta T} \text{ cm.} \quad (20b)$$

Grundsätzlich ist der in Gl. (19) definierte Faktor ξ bestimmbar, dann nämlich, wenn es gelingt, die Grenzflächenspannung von Eis gegen Wasser experimentell zu bestimmen.

Unter Vorbehalt einer späteren genaueren Bestimmung von ξ sind wir auf Grund von (20), (20a) oder (20b) in der Lage, jeder beobachteten Gefrierpunktsdepression δT eine bestimmte lineare Abmessung der bei dieser Temperatur zur Ausscheidung gelangenden Kristalle zuzuordnen und somit auch jedem *Gefrierintervall* ein *Kristallgrößenintervall*. In Abb. 3 und 4 ist dies dadurch zum Ausdruck gebracht, daß an der Abszissenachse die Gefriertemperatur und unterhalb davon die den Gefriertemperaturen entsprechenden Werte von $\frac{a}{\xi}$ (also die ungefähren a -Werte) angegeben sind.

Der aus Kurve 1 von Abb. 3 zu entnehmenden Aussage, daß

$$\int_{t=-0,8}^{-1,1} \frac{d\theta}{dt} dt \simeq 0,6 \quad (21)$$

ist, d. h. daß 60% des im dissoziierten Gel zur Ausscheidung gelangenden Geleises zwischen $t = -0,8$ und $t = -1,1^\circ\text{C}$ ausfriert, würde also gemäß der unterhalb der Abszissenachse angebrachten $\frac{a}{\xi}$ -Skala die Aussage entsprechen, daß die genannten 60% des im dissoziierten Gel zur Ausscheidung gelangenden Eises $\frac{a}{\xi}$ -Werte zwischen $4,56 \cdot 10^{-6}$ bis $3,3 \cdot 10^{-6}$ cm besitzen.

4. Bestimmung der Maschenweite des Geldgerüsts aus den mechanischen Eigenschaften der Gele

Wenn wir im vorigen Abschnitt zur Aussage gelangten, daß die lineare Abmessung für die meisten der im dissoziierten Gel zur Ausscheidung gelangenden Eiskristalle in der Nähe von $a = 4 \cdot 10^{-6}$ cm liegt, so ist es interessant, diese Größe zu vergleichen mit der *Maschenweite*, welche sich für das aus Molekülfäden gebildete Gerüst *desselben* Gels aus dem am Gel gemessenen *Elastizitätsmodul* ergibt.

Zur experimentellen Bestimmung des Elastizitätsmoduls wurde ein Streifen des dissoziierten Gels durch Anhängen von Gewichten auf Dehnung beansprucht und die jeweilige Längenänderung mit Hilfe eines Kathetometers bestimmt. Aus den am *dissoziierten* Gel vorgenommenen Messungen ergab sich für den Elastizitätsmodul $E_{\text{diss}} = 1,7 \cdot 10^6$ dyn cm⁻². Der Elastizitätsmodul des undissoziierten

Gels ließ sich nicht bestimmen, da nach dem Anbringen der Gewichte die Endlängen nur äußerst langsam erreicht wurden und da sich nach dem Entlasten die ursprüngliche Länge nicht mehr genau einstellte. Eine weitere Besonderheit des undissoziierten gequollenen Gels besteht darin, daß es leicht trübe ist, während das dissoziierte Gel völlig klar erscheint. Die beobachtete Trübheit dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im Innern des undissoziierten Gels mikroskopisch kleine Bezirke verschiedener Dichte und daher mit verschiedenen Brechungsexponenten auftreten, indem z. B. eine gewisse Verklebung von Netzbögen des Gelgerüsts auftritt. Wir werden später sehen, daß sich diese Anomalie des Netzwerkes nicht nur auf das elastische Verhalten des undissoziierten Gels auswirkt, sondern auch auf die nach dem Gefrieren an den Gelen auftretenden Gefrierschäden.

Aus dem Elastizitätsmodul des dissoziierten Gels läßt sich nun (auf Grund der Theorie der Kautschukelastizität)⁶ die Maschenweite des Netzwerkes berechnen. Bereits in einer früheren Arbeit^{3b} wurde eine Beziehung abgeleitet, nach welcher das mittlere Abstandsquadrat $\bar{h}_g^2$ zweier Vernetzungspunkte in einem gequollenen Netzwerk bestimmt werden kann; und zwar gilt nach der dort angegebenen Gl.(7):

$$\bar{h}_g^2 = \frac{3RT A_m b}{M_g} \frac{q^{1/2}}{E_g} \quad (22)$$

Dabei bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, A_m die Länge des statistischen Fadenelementes, b die Länge und M_g das Molekulargewicht des Grundmoleküls. q bzw. E_g ist der Quellungsgrad bzw. der Elastizitätsmodul des Gels.

Setzen wir für das dissoziierte Gel die entsprechenden Zahlenwerte ein ($q = 24,9$, $E_g = 1,7 \cdot 10^{-6}$ dyn cm⁻², $A_m = 14 \cdot 10^{-8}$ cm, $b = 2,53 \cdot 10^{-8}$ cm und $M_g = 60$ [letzteres als Mittelwert des Grundmolekulargewichts für das aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehende Netzwerk]) und setzen wir weiterhin $R = 8,3 \cdot 10^7$ erg Grad⁻¹ Mol⁻¹ und $T = 273^\circ\text{K}$, so folgt für das mittlere Abstandsquadrat zweier Vernetzungspunkte im dissoziierten Gel

$$(\bar{h}_g^2)_{\text{diss}} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \quad (22a)$$

⁶ W. KUHN, Kolloid-Z. 76 (1936) 258; W. KUHN, R. PASTERNAK und H. KUHN, Helv. chim. Acta 30 (1947) 1705; siehe auch P. J. FLORY und J. REHNER, J. chem. Physics 11 (1943) 521; 12 (1944) 412.

Wenn die Größe der im Gel zur Ausbildung gelangenden Kristalle durch das Netzwerk der Molekülfäden begrenzt wird, so ist zu beachten, daß die *Netzbogen* auch im vernetzten Gel gewisse BROWNSCHE Bewegungen ausführen und so den wachsenden Eiskristallen teilweise ausweichen können, daß jedoch die Vernetzungspunkte, in denen je 4 Netzbogen zusammenkommen, im Gel *festliegen*. Es kann darum die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat (22) oder (22a) der Endpunkte eines Netzbogens als *ungefähre Begrenzung der Größe der im Gel möglichen Kristalle betrachtet werden*. Unter dieser Annahme ergibt sich für die Kantenlänge der im dissoziierten Gel möglichen störungsfreien Kristalle

$$a_{diss} = \sqrt[3]{(\overline{h^2})_{diss}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm.} \quad (23)$$

Führen wir diesen Wert in (20) ein, so folgt

$$\delta T_{diss} = 1,2 \cdot \xi^\circ \text{C.} \quad (24)$$

Mit $\xi = 1$ ergibt sich daraus $\delta T_{diss} = 1,2^\circ \text{C}$, ein Wert, der recht gut mit dem experimentell bestimmten Wert von $0,9^\circ \text{C}$ übereinstimmt. Siehe Tab. 1.

Tabelle 1. Zusammenstellung der aus dem mechanischen Verhalten der Gele ermittelten, die Gelgerüste charakterisierenden Größen

	dissoziiertes Gel	undissoziiertes Gel
q (Quellungsgrad)	24,9	4,3
E (Elastizitätsmodul, dyn cm ⁻²)	$1,7 \cdot 10^8$	—
$\sqrt{\overline{h_g^2}}$ (Maschenweite des Gels)	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
δT_{ber} (Gefrierpunktsdepression, berechnet aus (20) mit $\xi = 1$ und $a = \sqrt{\overline{h_g^2}}$)	$1,2^\circ \text{C}$	$2,2^\circ \text{C}$
δT_{beob} (beobachtete Gefrierpunkts- depression)	$0,9^\circ \text{C}$	$2,0^\circ \text{C}$

Um auch für das undissoziierte Gel die entsprechende Größe a_{undiss} zu erhalten, berücksichtigen wir, daß sich die Gele nur im Quellungsgrad aber nicht in bezug auf die Zahl der pro Gramm Gelbildner vorhandenen Vernetzungspunkte unterscheiden. Gegenüber dem dissoziierten Gel besitzt das undissoziierte Gel einen 5,77 mal kleineren Quellungsgrad, so daß alle Linearabmessungen und damit auch der Abstand der einen gegebenen Netzbogen begrenzenden Vernetzungs-

punkte im undissoziierten Gel um einen Faktor $\sqrt[3]{5,77} = 1,8$ gegenüber dem dissoziierten Gel herabgesetzt sind. Es ergibt sich damit

$$a_{undiss} = \frac{a_{diss}}{1,8} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad (25)$$

und weiter durch Einsetzen in (20):

$$\delta T_{undiss} = 2,2 \cdot \xi^{\circ} \text{C}. \quad (26)$$

Mit $\xi = 1$ folgt $\delta T_{undiss} = 2,2^{\circ} \text{C}$. Auch dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von $2,0^{\circ} \text{C}$.

5. Zugbeanspruchung der das Wachstum der Mikrokristalle behindernden Gelfäden

Die zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen der aus den Abkühlungskurven einerseits, aus dem E -Modul anderseits bestimmten linearen Abmessungen der im Innern der *wäßrigen* Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure *Gele* möglichen *Mikrokristalle* und die entsprechende Übereinstimmung im Falle von verschiedenen stark vulkanisiertem *in Benzol gequollenem Kautschuk* zeigt erneut die Berechtigung unserer Deutung, so daß eine *Verfeinerung des Bildes* durch zusätzliche Überlegungen berechtigt ist. Die Verfeinerungen und Ergänzungen bestehen einerseits in dem Hinweis, daß dann, wenn die Netzbogen das Weiterwachsen eines betrachteten Mikrokristalls verhindern, umgekehrt von dem am Wachstum behinderten Kristall *eine Kraft auf den behindernden Netzbogen* ausgeübt wird und zweitens in dem Hinweis, daß das beim Gefrieren im Innern des Gels entstehende Konglomerat von Mikrokristallen unter allen Umständen gegenüber Makroeis *unstabil ist*. Letzteres hat zur Folge, daß verschiedene Mechanismen ins Spiel kommen dürften, *um das Mikroeis schnell oder langsam in Makroeis umzuwandeln*. Auf beide Punkte ist in früheren Arbeiten hingewiesen worden⁵. Insbesondere wurde gezeigt, daß ein im Wachstum behinderter Mikroeiskristall bei genügender Erniedrigung der Temperatur den behindernden Gelfaden umwachsen wird, und daß er bei einer Temperatur, die für die Umwachsung fast oder gerade nicht mehr hinreicht, auf den umspannenden Faden eine Kraft von der Größe

$$\mathfrak{K} = a \cdot \sigma_{Kr, n} \quad (27)$$

(unabhängig von der Dicke des Fadens) ausübt. Es wäre dies eine Kraft, welche für $a = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$; $\sigma_{Kr, n} = 10 \text{ Erg cm}^{-2}$ und für einen Faden von $6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ Querschnitt einer Zugkraft von $5 \cdot 10^{10}$

Dyn cm⁻² entspricht, was die Reißfestigkeit von bestem Stahl um das 10fache übertrifft.

Es ist auf Grund dieser Betrachtungen einmal mit einem Zerreißen der Netzbögen, d. h. mit einer ganzen oder teilweisen Zerstörung der Gelstruktur beim Gefrieren und daneben, unabhängig von einem eventuellen Zerreißen der Netzbögen (auf Grund des höheren Dampfdruckes der Mikrokristalle), mit einer Instabilität des zunächst gebildeten Mikroeeses zu rechnen.

Es zeigt sich, daß beide Phänomene deutlich in Erscheinung treten.

Die großen, gemäß Gl.(27) von Mikrokristallen auf die sie umspannenden Fäden ausgeübten Kräfte dürften im Falle von Gelen, bei denen die Vernetzung durch schwache VAN DER WALSSsche Kräfte bewirkt wird, schon bei geringer Unterkühlung eine Sprengung der Vernetzung des umspannenden Fadens zur Folge haben. Damit wäre die Freigabe des Kristallwachstums und eine Herabsetzung oder sogar ein Verschwinden der anomalen Gefrierpunktsdepression herbeigeführt. Durch eine solche, gegenüber den Kräften des Kristalles geringe Intensität der die Vernetzung bewirkenden VAN DER WALSSschen Kräfte dürfte die von uns und andern gemachte Beobachtung zu deuten sein, daß beispielsweise bei *Gelatine-Gelen* eine anomale Gefrierpunktsdepression *nicht* beobachtet wird.

Aber auch bei den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen zeigt die nachstehend zu beschreibende Beobachtung von *Gefrierschäden*, daß beim Abkühlen der Gele eine teilweise Zerstörung der das Gel aufbauenden Netzbögen, und daneben (auch wenn letztere ausbleibt) eine *Gefriertrocknung des Gels* eintreten kann.

Die Tatsache, daß eine Sprengung von Netzbogen beim Gefrieren eines Gels stattfindet, ergibt sich aus dem Vergleich der ersten, mit der zweiten, dritten usw. Abkühlungskurve, d. h. beim Vergleich der ersten Abkühlungskurve mit der Abkühlungskurve des bereits einmal oder mehrmals gefrorenen und jeweils wieder aufgetauten Probekörpers. Weitere Hinweise gibt der Vergleich der Abkühlungs- und der Auftaukurven.

6. Abkühlungs- und Auftau-Kurven; Gefrierschäden

In den Abb. 1 und 2 sind neben den ersten Gefrierkurven γ_1 des dissoziierten und des undissoziierten Gels auch die entsprechenden Taukurven τ und die zweiten Gefrierkurven γ_2 dargestellt.

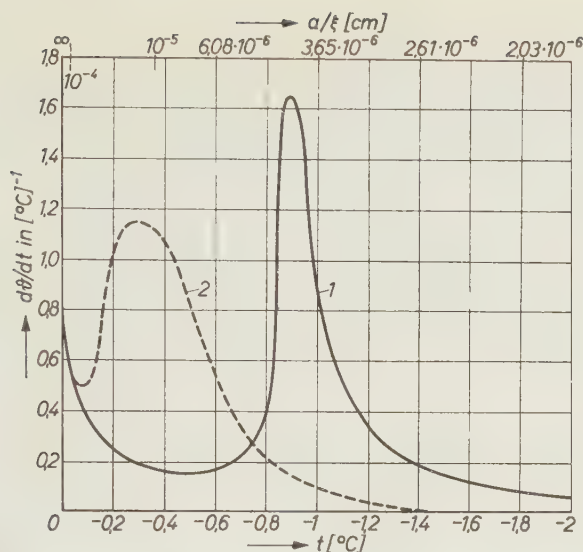


Abb. 4. $\frac{d\theta}{dt}$ = relative Menge des pro Grad Temperaturniedrigung zur Kristallisation gelangenden Wassers. Dissoziiertes Gel. Kurve 1: beim ersten Gefrieren; Kurve 2: beim zweiten Gefrieren

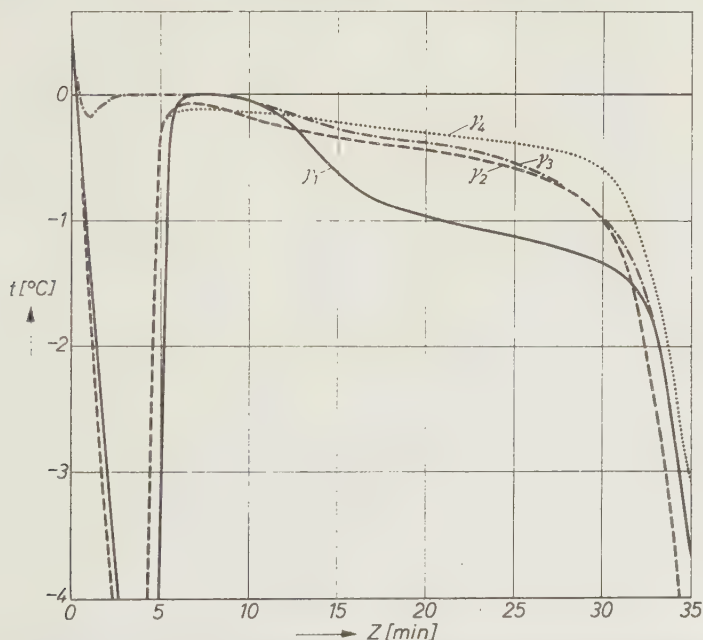


Abb. 5. Verlauf von vier aufeinanderfolgenden, an derselben Probe des dissoziierten Gels aufgenommenen Gefrierkurven. Temperatur des Kältebades $-16,5^{\circ}\text{C}$

Die Taukurven τ wurden gleich anschließend an das erste Gefrieren aufgenommen, in dem das Kältebad ($-16,5^\circ\text{C}$) durch ein Wärmebad von $+15^\circ\text{C}$ ersetzt und der Temperaturverlauf im Gel verfolgt wurde. Nach Beendigung der Taukurven und vor Beobachtung der zweiten Gefrierkurve γ_2 wurde das Gel zwecks Wiederherstellung eines genauen thermodynamischen Gleichgewichts mit dem Quellungsmittel während ca. 1 Stunde in Leitfähigkeitswasser von 0°C eingetaucht. Es wurde

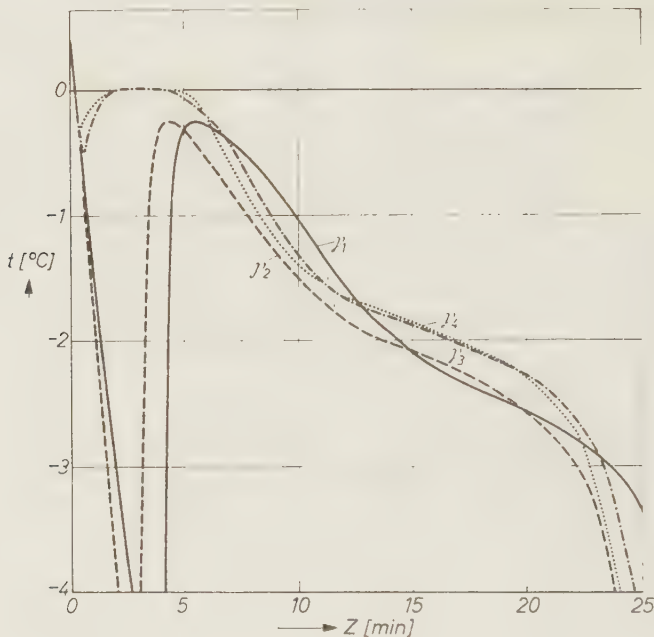


Abb. 6. Verlauf von vier aufeinanderfolgend an derselben Probe des undissoziierten Gels aufgenommene Gefrierkurven

damit erreicht, daß bei der Beobachtung der Gefrierkurven γ_1 und γ_2 in Hinsicht auf den thermodynamischen Zustand des Quellungsmittels im Gel die gleichen Bedingungen herrschten. *Bemerkung:* Die Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes mit dem Quellungsmittel im Anschluß an beispielsweise den ersten Gefrier- und Auftauvorgang erwies sich als notwendig, indem nach dem Gefrieren und dem nachfolgenden Auftauen infolge der eingetretenen Gefrierschäden in derselben Einbettungsflüssigkeit ein anderer (größerer) Quellungsgrad als vor dem Gefrieren erreicht wurde.

In Abb.1 ist für das dissoziierte, in Abb.2 für das undissoziierte Gel je die erste Abkühlungskurve γ_1 , die darauf folgende Taukurve τ_1 und die wiederum hieran anschließende zweite Abkühlungskurve eingetragen. In Abb.4 sind die auf Grund der Abkühlungskurven γ_1 und γ_2 von Abb.1 berechneten Kristallgrößenspektren (bzw. der $\frac{d\vartheta}{dt}$ -Spektren) für das dissoziierte Gel aufgetragen. Abb.5 gibt die erste bis vierte der Reihe nach unter denselben Bedingungen am selben Versuchskörper beim dissoziierten Gel beobachtete Gefrierkurve und Abb.6 das Entsprechende für das undissoziierte Gel wieder.

7. Vergleich aufeinanderfolgender Gefrierkurven

Die Betrachtung dieser Kurven zeigt, daß, insbesondere beim dissoziierten Gel (Abb.1 und 5), und bis zu einem gewissen Grade auch beim undissoziierten Gel, ein starker Unterschied der aufeinanderfolgenden am selben Präparat zu beobachtenden Gefrierkurven auftritt. Man stellt fest, daß die Gefrierpunktsdepression bei aufeinanderfolgenden am selben Probekörper unter denselben Bedingungen durchgeführten Gefrierversuchen regelmäßig abnimmt. Die Abnahme deutet auf eine beim Gefrieren an den Probekörpern eintretende *irreversible Änderung*, und zwar, wie insbesondere in Abb.4 zum Ausdruck kommt, *auf eine Erhöhung der linearen Abmessungen der beim Gefrieren des Gels möglichen Eiskristalle*. Tatsächlich erkennt man aus Abb.4, daß der Schwerpunkt des Gelgefrierintervalls von $-0,9^\circ\text{C}$ beim ersten Gefrieren auf $-0,3^\circ$ beim zweiten Gefrieren verschoben bzw. daß der a/ξ -Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ cm auf $12 \cdot 10^{-6}$ cm erhöht wurde. Gleichzeitig zeigt Abb.4, daß mit der Erhöhung von a eine Verbreiterung des Kristallgrößenspektrums eingetreten ist. Diese Änderungen lassen sich sofort auf Grund der im vorigen begründeten Erwartung verstehen, daß die Netzbögen des Gels in bestimmten Phasen des Gefriervorganges einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt und dementsprechend gesprengt werden können. Durch die Sprengung eines Teils der Netzbögen wird der Raum für die Ausbildung ungestörter Kristalle größer und dementsprechend die Gefrierpunktsdepression beim nächstfolgenden Gefrieren erniedrigt.

Die Tatsache, daß das dissoziierte Gel beim Gefrieren Veränderungen erleidet, erkennt man äußerlich daraus, daß die zunächst klare Gelfolie nach erfolgtem Gefrieren und Wiederauftauen trübe geworden ist. Die Trübung zeigt das Auftreten von optischen

Unhomogenitäten an, welche offenbar auf die Lunker zurückzuführen sind, welche durch Sprengung einzelner Netzbogen im Innern des Gels entstanden sind. Das beim Gefrieren insbesondere beim dissoziierten Gel auftretende Zerreißen einzelner Netzbogen ist, wie wir bemerken, außer in der Trübung und im Unterschied zwischen den aufeinanderfolgenden Gefrierpunktsdepressionen auch aus dem Quellungsverhalten und dem elastischen Verhalten der Probekörper zu erkennen, indem nach jedem Gefrieren (und nachfolgenden Einwässern) der Quellungsgrad größer und der E -Modul kleiner als vorher ist. Siehe Tab.2.

Tabelle 2. *Veränderung des E -Moduls und des Quellungsgrades des dissoziierten Gels bei wiederholtem Gefrieren*

Elastizitätsmodul	E (dyn cm ⁻²)	q
Vor dem Gefrieren	$1,7 \cdot 10^6$	24,9
Nach dem 1. Gefrieren	$1,32 \cdot 10^6$	30,15
Nach dem 2. Gefrieren	$1,16 \cdot 10^6$	31,9
Nach dem 3. Gefrieren	$1,08 \cdot 10^6$	33,1

Interessanterweise ist die durch das Gefrieren bewirkte, auf Zerreißen von Netzbogen beruhende Veränderung der Geleigenschaften beim nicht dissoziierten Gel viel weniger ausgeprägt als beim dissoziierten Gel. Tatsächlich sind die Unterschiede zwischen aufeinanderfolgenden Gefrierkurven gemäß Abb.2 und 6 weniger ausgeprägt als bei Abb.1 und 5. Es tritt beispielsweise in Abb.2 nur eine geringe Verschiebung des Gefrierintervalls beim Übergang von γ_1 zu γ_2 ein. Es ist wahrscheinlich, daß dieses unterschiedliche Verhalten der dissoziierten und undissoziierten Gele durch schon beim Beginn des Gefriervorganges vorhandene Unterschiede im Zustand des Netzwerkes zu verstehen ist. Wie schon erwähnt wurde, enthalten dissoziiertes und undissoziiertes Gel pro cm³ Trockensubstanz *gleich, viele Vernetzungspunkte*. Die beiden Gelkörper (dissoziiert und undissoziiert) unterscheiden sich nur, dafür aber wesentlich, im Quellungsgrad, und zwar in dem Sinn, daß die Netzbögen im stark gequollenen dissoziierten Gel relativ gerade gestreckt und gespannt sind, während sie im schwächer gequollenen nicht-dissoziierten Gel in sich gefaltet und nicht mechanisch gespannt sind. Beim Wachsen eines im Gel entstandenen Kristallkeims können infolgedessen die Netzbögen des dissoziierten Gels relativ schlecht ausweichen, so daß es

hier beim Gefrieren des Gels zum Zerreißen der Netzbögen kommt, während die Gefrierschäden im stärker geknäuelten Netzwerk des undissoziierten Gels infolge der vorhandenen größeren Ausweichmöglichkeiten viel schwächer sind.

8. Vergleich von Gefrierkurven und Auftaukurven

Aus Abb.5 ist ersichtlich, daß die Gefrierpunktsdepression bei mehrmaligem, abwechselndem Gefrieren und Auftauen desselben Probekörpers zwar schrittweise immer kleiner wird, daß aber doch die Unterschiede zwischen aufeinanderfolgend beobachteten Depressionen absolut und relativ kleiner werden. Es wird also, insbesondere beim dissoziierten Gel, bei oftmaligem Wiederholen des Gefriervorganges ein Endzustand erreicht, in welchem die Gefrierpunktsdepression klein geworden, aber endlich geblieben ist.

Die in Abb.1 und 2 eingetragenen je mit τ_1 bezeichneten ersten Auftaukurven, die in unmittelbarem Anschluß an die mit γ_1 bezeichneten ersten Gefrierkurven aufgenommen wurden, *müßten den γ_1 Kurven genau entsprechen, wenn* das Kristallgrößenspektrum im Gel während des Gefrier- und des nachfolgenden Auftauvorganges konstant bliebe. Es müßte bei einer bestimmten Temperatur die Neigung der Auftaukurve mit entgegengesetztem Vorzeichen gleich der Neigung der vorher gemessenen Gefrierkurve sein. Wie der Vergleich der τ_1 - und γ_1 -Kurven von Abb.1 und insbesondere auch von Abb.2 zeigt, ist dies *nicht* der Fall. Der flache Teil der Auftaukurve liegt wesentlich höher als der flache Teil der Gefrierkurve. Dies zeigt, daß beim Erwärmen des gefrorenen Systems die Schmelzwärme bei einer höheren Temperatur, als es beim Abkühlungsvorgang der Fall war, in Erscheinung tritt. Nun stellt in Abb.1 und 2 die schwach gestrichelte Kurve *w* die Erwärmungskurve dar, welche *theoretisch* unter der Voraussetzung verwirklicht würde, daß die dem System vom Wärmebad zugeführte Energie nur zur Erhöhung der Temperatur des Systems und in keiner Weise für die Ermöglichung von Schmelzvorgängen im Innern des Gels verwendet würde. Der Vergleich der τ_1 -Kurve mit der Kurve *w* zeigt nun, daß eine Abweichung zwischen τ_1 - und *w*-Kurve im Falle des dissoziierten Gels bereits bei -2°C und im Falle des undissoziierten Gels bereits bei -3°C merklich wird und auf einen im Gel bei diesen Temperaturen einsetzenden Schmelzvorgang hinweist. Die durch den Schmelzvorgang im Gel bewirkte Abnahme der

Erwärmungsgeschwindigkeit ist aber (bei -2° bzw. -3°) zunächst klein und wird erst oberhalb der Temperaturen, welche dem Gefrierintervall $E-F$ der γ_1 -Kurve entspricht, stark ausgeprägt.

Es hat zwar der Vergleich der ersten mit der zweiten Gefrierkurve (γ_1 mit γ_2) insbesondere beim dissoziierten Gel (Abb. 1) gezeigt, daß bereits beim ersten Gefrieren des Gels ein Teil der Netzbögen zerrissen wird mit der Folge, daß beim zweiten Abkühlen sofort größere Kristalle als beim ersten Abkühlen möglich sind und bis zu einem gewissen Grade ist anzunehmen, daß das Zerreißen der Netzbögen im stark gekühlten Gel in dem letzteren bereits zur Bildung größerer Kristalle Anlaß gibt, welche, da sie größer sind, eine kleinere Schmelzpunktsdepression haben. Es würde dies insbesondere bei dissoziierten Gelen den Umstand, daß die τ_1 -Kurve im ganzen höher als die γ_1 -Kurve liegt, wenigstens teilweise erklären. Diese Erklärung, welche für den Fall des dissoziierten Teils teilweise, aber doch auch nur teilweise zutreffen dürfte, kommt im Falle des undissoziierten Gels, bei welchem die Gefrierschäden klein sind, praktisch in Wegfall.

Die Diskussion hierüber, d. h. die Deutung der Unterschiede zwischen Gefrier- und Auftaukurven wird in wesentlichen Punkten ergänzt durch weitere, inzwischen von R. BLOCH angestellte Beobachtungen, über welche demnächst ausführlich berichtet werden soll und auf deren Hauptergebnis wir schon hier kurz hinweisen wollen. Es handelt sich um Abkühlungskurven mit zeitweiser Unterbrechung des Wärmeentzuges sowie um das Ergebnis von röntgenometrischen Beobachtungen. Die Gesamtheit dieser Beobachtungen zeigt, wie hier vorweggenommen sei, daß die Vorgänge beim Auftauen nicht einfach die Umkehrung der beim Abkühlen eintretenden Vorgänge sind, indem das primär gebildete Mikrogeleis durch im weiteren Verlauf des Gefrierens eintretende Vorgänge in Makrogeis umgewandelt wird.

Einer der in Frage kommenden Vorgänge, das Abwandern von Mikrogeis aus dem Innern an die Oberfläche des Gelkörpers, unter Bildung von Makrogeis, ist schon in vorangehenden Arbeiten erwähnt und, insbesondere bei in Benzol gequollenen Kautschukgelen, nachgewiesen worden^{3a}. Es wurde dort gezeigt, daß das gefrorene Gel, auch wenn keine Gelschäden auftreten, nach dem Auftauen teilweise entquollen (gewissermaßen gefrieretrocknet) ist, und daß das Gel erneut ins Lösungsmittel gelegt werden muß, damit die zweite Abkühlungskurve der ersten nahe kommt.

Der zweite und wie wir glauben besonders wichtige, in bisherigen Arbeiten nicht besprochene Effekt besteht in einer *sekundären Umwandlung des im Gelinnern befindlichen Mikroees*. Ein solcher Effekt wird nahegelegt durch die in einer der früheren Arbeiten durchgeführten Überlegung⁵, wonach ein Gelfaden, der einen Kristall umspannt, zunächst dessen Wachstum behindert, bei genügender Abkühlung aber durch das Eis *umwachsen* wird, so daß der Gelfaden zum Schluß gewissermaßen in einem Makrokristall eingeschlossen ist. Auf diesen zweiten Effekt, welcher von einer Umkristallisation oder Rekristallisation des primären Geleises begleitet sein kann oder auf eine solche hinausläuft, soll hier unter Vorwegnahme der gemeinsam mit R. BLOCH erhaltenen Ergebnisse schon jetzt hingewiesen werden.

Im Zusammenhang mit diesen die Metastabilität des Mikroees betreffenden Feststellungen sei auch auf Versuche von G. KANIG⁷ hingewiesen, welcher aus dem volumetrischen Verhalten des Probekörpers beim Auftauvorgang zu mit den unsrigen ähnlichen Ergebnissen über das Kristallgrößenspektrum beim Schmelzvorgang kommt. Die zum Teil lebhafteste Kritik, die dabei unserer in früheren Arbeiten veröffentlichten Deutung der Abkühlungskurven zuteil wird, ist uns insofern nicht verständlich, als sich die von ihm vorgeschlagene Deutung mit unseren Erklärungen doch weitgehend deckt. Es ist beispielsweise die von Herrn KANIG für die Wachstumsbehinderung und Gefrierpunktsdepression eines von einem oder mehreren Molekülfäden umspannten Mikrokristalles gegebene Betrachtung recht ähnlich den von W. KUHN angestellten Überlegungen⁵. Eine Diskussion darüber, ob die Abkühlungskurve oder die Auftaukurve den „wahren“ Sachverhalt angibt, hat wohl keine praktische Bedeutung, weil sowohl die Abkühlungskurven als auch die Auftaukurven reproduzierbar und daher in gleicher Weise „wahr“ sind, sich aber auf verschiedene momentane Zustände eines Systems beziehen.

⁷ G. KANIG, Kolloid-Z. 173 (1960) 97.

CURRICULUM VITAE

Am 1. Juni 1924 wurde ich, Heinz Majer, in Basel geboren.
Ich bin Bürger von Heidelberg (Deutschland).

Ich besuchte in Basel während vier Jahren die Primarschule
und während acht Jahren das Mathematisch-Naturwissenschaftliche
Gymnasium; im Frühjahr 1943 schloss ich diese Schule mit der
Maturität ab.

Nach Erfüllung meiner Militärdienstplicht begann ich im Früh-
jahr 1945 mit meinen Studien an der Universität Basel. Seit Januar
1950 arbeite ich, von Januar 1952 an als Assistent, im Physikalisch-
Chemischen Institut bei Herrn Prof. Dr. W. Kuhn, unter dessen
Leitung ich die vorliegende Dissertation ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Übun-
gen und Praktika der Herren Professoren:

P. Buchner, H. Erlenmeyer, M. Fierz, C. Grob, P. Huber,
H. Kuhn, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, A. Ostrowsky,
T. Reichstein, M. Reinhard, C. Schlittler, A. Speiser,
R. Witzinger.

